

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství



Bakalářská práce

2017

Pavel Piňos

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

NIKLOVÉ POVLAKY NAMÁHANÝCH ČÁSTÍ TRYSKOVÉHO MOTORU

NICKEL COATINGS OF EXPOSED PARTS OF A JET ENGINE

Vypracoval:

Pavel Piňos

Author

Vedoucí práce:

prof. Dr. Ing. Jaroslav Sojka

Supervisor

Studijní obor: Progresivní technické materiály

Studijní rok: 2016/2017

Zadání bakalářské práce

Student:

Pavel Piňos

Studijní program:

B3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor:

3911R036 Progresivní technické materiály

Téma:

Niklové povlaky namáhaných částí tryskového motoru
Nickel coatings of exposed parts of a jet engine

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl práce
2. Teoretická část: a) princip vytvoření niklových povlaků procesem chemického niklování; b) normativní předpisy; c) další zpracování niklových povlaků vytvořených procesem chemického niklování
3. Experimentální část: a) strukturní charakteristiky niklového povlaku; b) měření tvrdosti niklového povlaku před a po vytvrzení; c) diskuse výsledků
4. Závěry

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] CALLISTER, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 7. vyd. New York: John Wiley & Sons, 2007, 722 s. ISBN 0-471-73696-1.
- [2] OHRING, M. *Engineering Materials Science*. San Diego: Academic Press, 1995, 827 s. ISBN 0-12-524995-0.
- [3] *ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering*. Materials Park Ohio: ASM International, 1994. ISBN 0-87170-384-X.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Dr. Ing. Jaroslav Sojka**

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 17.05.2017

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám.

Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

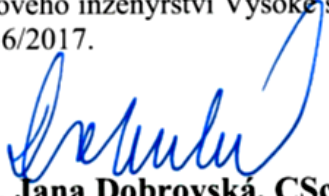
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 11. 2016


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě . 24.4.2017 .

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce prof. Dr. Ing. Jaroslavu Sojkovi za poskytnuté rady, materiály a jeho odborné vedení při zpracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat firmě Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. za možnost využití jejich podniku a za poskytnutí technologií potřebných k zrealizování této práce, Ing. Pavlovi Sitkovi a Ing. Petru Krejčímu za odbornou podporu k dané tématice chemického niklování a na závěr mé rodině a přítelkyni za podporu a motivaci.

Abstrakt

Předmětem této bakalářské práce je procesní porovnání niklových povlaků, jejich vlastností a možné aplikace. Teoretická část se zabývá porovnáním metod vylučování niklových povlaků elektrolyticky a chemicky. Vyšší pozornost je věnována chemickému vylučování niklových povlaků. Dále je popsáno složení chemických nikl-fosforanových lázní, vlastnosti niklového povlaku a normativní předpisy k řízení chemického pokovování.

Experimentální část se zabývá zpracováním vzorků metodou elektrolytického a chemického nanášení niklového povlaku. Následuje testování obou vyloučených povlaků pomocí ověřovacích zkoušek, měření tvrdosti a struktury. V závěru jsou vyhodnoceny výsledků testů a porovnání rozdílných vlastností obou kovových povlaků.

Klíčová slova: chemické niklování, elektrolytické niklování, nikl, mikrotvrdost, tvrdost, vytvrzení, pokovování, odolnost, kovový povlak, struktura, přilnavost

Abstract

The subject of this bachelor thesis is comparison the nickel coatings, their properties and possible applications. The theoretical part describes comparison of electrolytic and chemical nickel deposition methods, with special focus on the chemical excretion of nickel coatings. The composition of chemical nickel-phosphorane baths, the properties of the nickel coating and the normative regulations for chemical plating control are described.

The experimental part describes sample processing using electrolytic and chemical deposition of nickel coating. Testing of both exposed coatings is followed by validation tests, hardness and structure measurements. In the conclusion the results of the tests and the comparison of the different properties of the two metal coatings will be evaluated.

Keywords: chemical nickel plating, electrolytic nickel plating, nickel, microhardness, hardness, hardening, plating, resistance, metal coating, structure, adhesion

1. ÚVOD.....	1
2. Teoretická část.....	2
2.1. Nanesené kovové povlaky	2
2.1.1. Elektrolyticky vylučované povlaky	2
2.1.2. Chemicky vylučované povlaky	5
2.1.3 Porovnání elektrolytického a chemického pokovování.....	6
2.2. Princip chemického niklování	7
2.2.1 Proces předúpravy materiálu před nanesení kovového povlaku	7
2.2.2 Složení lázně a její charakteristiky	8
2.2.3 Vlastnosti chemického nikl-fosforového pokovování.....	13
2.3. Normativní předpisy	19
2.3.1 Specifikace MIL-C-26074D	19
2.3.2 Specifikace EMS52404.....	20
2.3.3 Specifikace AMS2404.....	21
3. Experimentální část.....	23
3.1. Vstupní materiál - vzorky.....	23
3.2. Předúprava vzorků.....	24
3.3. Zpracování vzorků v niklovacích lázních.....	25
3.3.1 Elektrolytické nanášení niklových povlaků	25
3.3.2 Chemické nanášení niklových povlaků	28
3.4 Ověřovací zkoušky kvality po procesu	30
3.4.1 Metoda 1 (kvalita)	30
3.4.2 Metoda 2 (tloušťka).....	31
3.4.3 Metoda 3 (přilnavost).....	31
3.5 Měření mikrotvrdosti	32
3.6 Struktura niklových povlaků	32
4. Závěr.....	34
4.1. Zpracování vzorků v niklovacích lázních.....	34
4.2. Testování niklové vrstvy	34
4.3. Vyhodnocení.....	36
5. Použitá literatura:	37

1. ÚVOD

Niklové povlaky jsou v současné době velmi žádanou povrchovou úpravou. Jejich uplatnění lze najít v různých aplikacích, kde jsou kladeny vysoké požadavky na vyloučený povlak. Jedná se především o ochranu proti korozi, nároky na vysokou tvrdost, otěruvzdornost a pájitelnost. Podle toho, jaké vlastnosti niklového povlaku potřebujeme a kde niklový povlak bude uplatněn, se zvolí metoda vyloučení kovu. I tyto jinak dokonalé povlaky mají své nevýhody. Některé metody vyloučení niklových povlaku mají nízkou rychlost vylučování, vyšší požadovanou teplotu na proces a nízkou stabilitu lázně, například chemické nanášení. Technologie leteckého průmyslu se rychle vyvíjí, a tak jsou na jednotlivé zpracování a operace kladeny vyšší požadavky. Je tedy důležité splňovat všechny požadované vlastnosti materiálů, dílů a komponentů, které si přeje zákazník.

Elektrolytické a chemické niklování se však nevyužívá jen v leteckém průmyslu, ale hlavně i v průmyslu automobilovém a strojírenském. Například v automobilovém průmyslu ho můžeme znát jako lesknoucí se kovové části na doplňující exteriér a interiér vozidla. Také plastové díly je možné pokovovat stejným způsobem, jako kovové materiály. Hlavní rozdíl je v složitější vstupní předúpravě povrchu plastového materiálu.

Po zaměření na metodu chemického niklování zjistíme také další výhody a možnosti zpracování, například možnost dále vyloučený povlak vytvrzovat nebo mechanicky upravovat. Do jaké míry tvrdosti lze vyloučený niklový povlak vytvrdit, závisí na použitých technologických podmínkách. Tato bakalářská práce se bude zabývat porovnáním elektrolytický a chemický vyloučených povlaků niklu, technologií chemického niklování, normativními předpisy a testováním již zmíněného chemicky vyloučeného povlaku.

2. Teoretická část

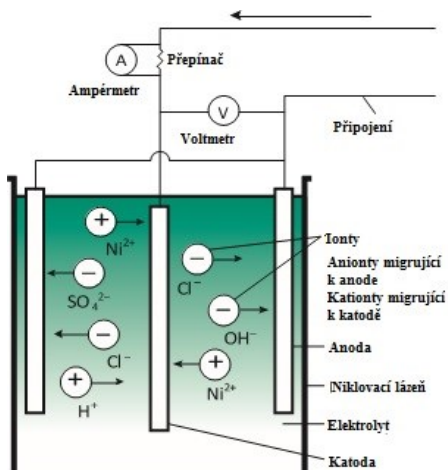
Teoretická část bakalářské práce se zabývá porovnáním elektrolyticky vyloučených kovových povlaků s chemicky vyloučenými kovovými povlaky, nutnou předúpravou vstupního materiálu a principem vytvoření obou zmíněných povlaků. Hlavní část práce bude zaměřená na chemické niklování hlavně z hlediska nutných předúprav, technologie a vlastností vyloučeného povlaku. Budou zde zmíněny normativní předpisy týkající se chemicky vyloučených niklových povlaků.

2.1. Nanesené kovové povlaky

Nanesené kovové povlaky vyloučené na kovových materiálech se dělí do dvou základních skupin, na elektrolyticky vylučované kovové povlaky a chemicky vylučované kovové povlaky. Uplatnění těchto povlaků je však velmi rozšířené. Elektrolyticky vyloučené povlaky lze uplatnit jak za účelem pájení a kompletace dvou materiálů, tak i pro dekorativní účely. Chemicky vyloučené povlaky se především používají za účelem korozivzdornosti a ošřuvzdornosti.

2.1.1. Elektrolyticky vylučované povlaky

Elektrolyticky vyloučených povlaků na kovový materiál existuje velké množství s přímým zaměřením na požadavky nanesené vrstvy. Podle požadovaných vlastností se volí vhodný typ vyloučeného kovu nebo slitiny kovu. Galvanické pokovování je proces, při kterém se z vodných roztoků příslušných solí daného kovu vylučuje stejnosměrným proudem na katodě požadovaný kov v podobě stejnoměrného povlaku. Často se jedná o roztoky stálých solí příslušného kovu s přídavkem jiného elektrolytu za účelem zvýšení vodivosti. Ionty se do roztoku dostávají rozpouštěním elektrody (anody) daného kovu nebo přidáváním kovu do roztoku v podobě rozpustných solí. Princip elektrolytického vyloučení niklového povlaku lze vidět na obrázku č. 1.



Obr. č. 1 – Princip vyloučení niklového povlaku elektrolyticky [1].

Nejčastěji používané elektrolyticky vyloučené kovy:

a) Elektrolyticky vyloučený povlak cínu

Povlaky cínu, vyloučené elektrolyticky na kovových výrobcích, jsou určeny k ochraně proti korozi a pro usnadnění pájení součástí vojenské techniky. Polarita povlaku vůči oceli na atmosféře je slabě katodická. Povlaky cínu mohou být vyloučeny v matném nebo lesklém stavu, nebo mohou být nataveny po elektrolytickém vylučování.

b) Elektrolyticky vyloučený povlak chromu

Chromové povlaky mají vysokou odolnost vůči atmosférické korozi, v neutrálních roztocích, v horké vodě i v páře. Proti oceli, hliníku i barevným kovům jsou výrazně katodické, jejich ochranná účinnost je proto závislá na jejich celistvosti a tloušťce povlaku.

c) Elektrolyticky vyloučený povlak niklu

Povlaky niklu pro technické účely jsou předepsány pro různé aplikace, např. ke zvýšení tvrdosti, odolnosti proti otěru, korozní odolnosti, zlepšení charakteristik únosnosti, odolnosti proti tvoření okujů, odolnosti proti korozní únavě a k jiným zlepšením povrchových vlastností.

d) Elektrolyticky vyloučený povlak kadmia

Povlaky kadmia se vylučují elektrolyticky na výrobcích ze železa nebo oceli k ochraně proti korozi a u spojovacího materiálu pro snadnou demontovatelnost. Mohou být buď s dodatečnou úpravou, nebo bez dodatečné úpravy po elektrolytickém vylučování. Pro zpomalení vzniku korozních

zplodin se obvykle na elektrolyticky vyloučený povlak kadmia nanáší konverzní chromátový povlak, který je možno barvit.

e) Elektrolyticky vyloučený povlak zinku

Zinkové povlaky se používají jako ochrana proti atmosférické korozi a užitkové vodě. Odolávají atmosférické korozi za vzniku korozních zplodin. Ve vnitřní nepříliš vlhké atmosféře se koroze projevuje jako postupné tmavnutí povrchu, ve vnější atmosféře jsou korozní zplodiny objemné. V průmyslově znečištěné atmosféře korozní odolnost klesá se stoupajícím obsahem oxidu siřičitého v ovzduší. Vzhledem k oceli mají výslovně anodický charakter, takže zabraňují korozi i v případě místní nehomogenity. Odolnost povlaků ve studené (užitkové) vodě je velmi dobrá, se zvyšující se teplotou vody tato odolnost klesá. Povlaky neodolávají ani slabým roztokům alkálií.

f) Elektrolyticky vyloučené povlaky stříbra a jeho slitin

Stříbrné povlaky jsou relativně měkké, mají dobrou odolnost proti atmosférické korozi. Za přítomnosti sirných sloučenin se však rychle pokrývají málo vodivou tmavou vrstvou korozních zplodin. Původní lesk se uchová po delší dobu pasivací. Odolávají vodě, neutrálním nebo slabým roztokům neoxidujících kyselin a alkáliím. Podmínkou jejich ochranné účinnosti je nepórovitost. Povlaky stříbra a jeho slitin se vytvářejí galvanicky a v menších tloušťkách i chemicky. Pro elektrotechnické účely se galvanicky vylučují obvykle v tloušťce 10 μm až 15 μm .

g) Elektrolyticky vyloučené povlaky zlata

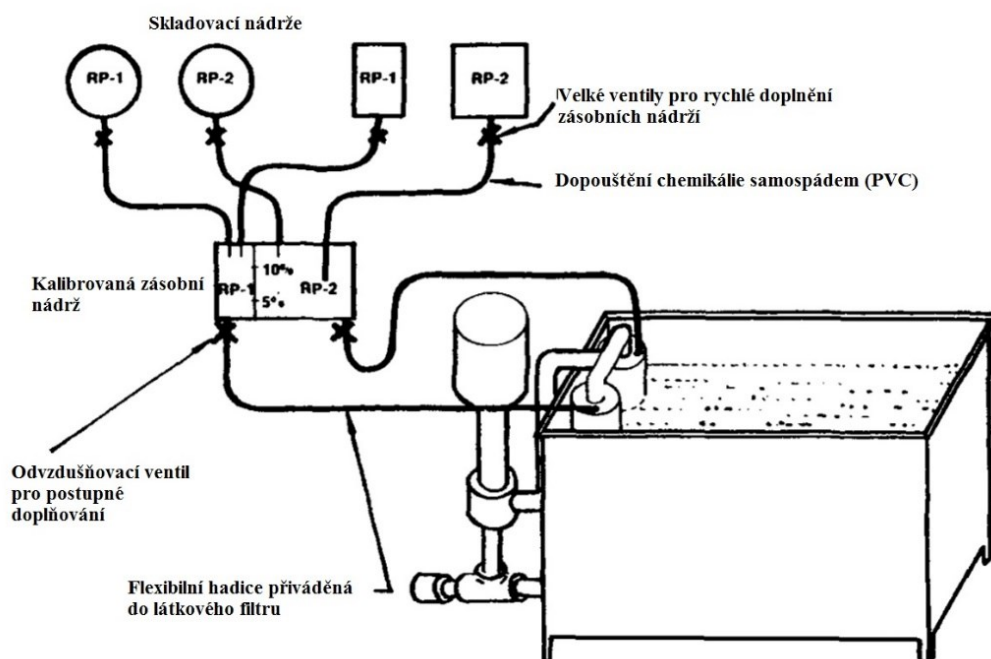
Povlaky zlata a slitin zlata (jednovrstvé, dvouvrstvé nebo vícevrstvé) pro technické účely musí splňovat hlavně funkční, nikoli dekorativní vlastnosti povlaku. Používají se pro jejich korozní odolnost a odolnost proti černání, pájitelnost, odolnost proti oděru, pro jejich soudržnost, pro nízký a stálý elektrický kontaktní odpor a pro odrazivost infračervených paprsků. Zlaté povlaky jsou měkké a prakticky stálé, při používaných minimálních tloušťkách však značně pórovité. Nevýhodou je jejich malá mechanická odolnost [2].

2.1.2. Chemicky vylučované povlaky

Chemické niklování se používá k vylučování niklu bez použití elektrického proudu. Niklové povlaky se nanášejí pomocí autokatalytické chemické redukce niklových iontů fosforanem, aminoboranem nebo borohydridními sloučeninami. Mezi další dvě metody, které se používají pro pokovování niklem bez elektrického proudu, patří pokovování ponořením oceli do roztoku chloridu nikelnatého a kyseliny borité při teplotě 70 °C nebo rozpad karbonylu niklu při teplotě 180 °C.

Nánosy při ponoření však špatně ulpívají na povrchu a nevytvářejí ochranu, zatímco rozklad karbonylu niklu je drahá a nebezpečná metoda. Proto se používá jen chemické nanášení niklového povlaku bez elektrického proudu.

Lázně s redukčním činidlem obsahující fosforan lze rozdělit podle pH prostředí na alkalické a kyselé. Nejčastěji se používají horké kyselé fosforanové redukční lázně k pokovování oceli a jiných kovů, zatímco teplé alkalické fosforanové lázně se používají na pokovování plastů a nekovových materiálů. Na pokovování železa a slitin mědi se zejména v Evropě používají borohydridové lázně. Lázeň je potřeba během procesu filtrovat a kontinuálně doplňovat chemikálie. Jednoduché řešení doplňování chemikálií a filtrace je znázorněno na obrázku č. 2.



Obr. č. 2 –
Jednoduché řešení
doplňování
a filtrace lázně [3].

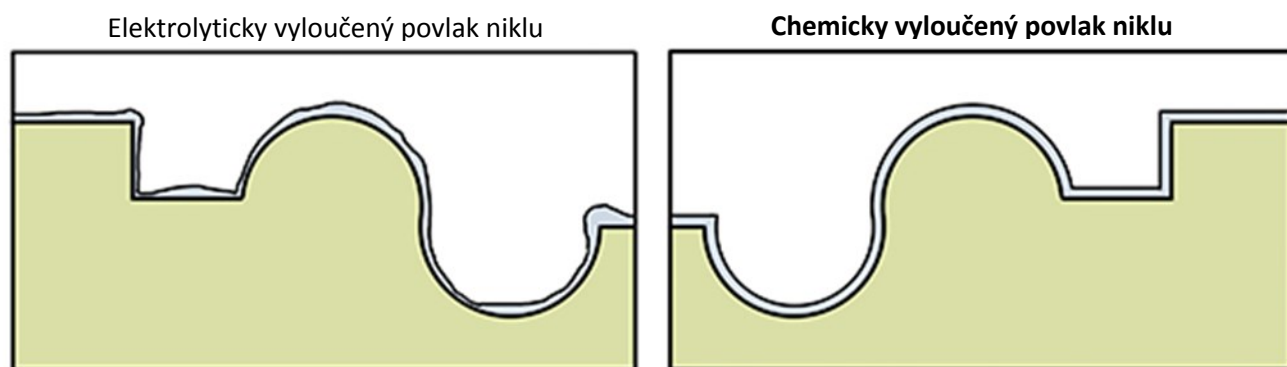
Chemické niklování je technické pokovování, které se běžně používá kvůli vynikající odolnosti proti korozi a opotřebování. Chemické pokovování niklem se často nanáší na hliník, aby byl získán pájitelný povrch, a také se používá ve formách za účelem zlepšení mazivosti a uvolňování dílů. Kvůli těmto vlastnostem si našlo neelektrické niklování mnoho aplikací včetně aplikací v oblasti průmyslu ropného, chemického, optického, báňského, nukleárního, automobilového, dále v letectví, výrobě elektroniky, počítačů, textilu, papíru a v potravinářských strojích [4].

2.1.3 Porovnání elektrolytického a chemického pokovování

V porovnání elektrolyticky vyloučených povlaků a chemicky vyloučených povlaků se lze těžko rozhodovat, která z těchto metod je lepší. Obě metody si našly své uplatnění v mnoha technických směrech a aplikacích různorodých průmyslů, avšak každá za jiným účelem použití.

V leteckém průmyslu lze využít obě metody pokovování. Elektrolyticky vyloučený povlak například niklu se hojně využívají k pájení kovových materiálů. Mezi dva naniklované materiály se nasype niklový prášek, který je následně v peci spékán, a tak slouží jako dokonalé pojivo. Chemicky vyloučené povlak se využívají díky své tvrdosti a otěruvzdornosti v namáhaných částech převodovky tryskového motoru [5].

Grafické znázornění rozdílu vyloučení elektrolytického a chemického niklového povlaku je na obrázku č. 3.



Obr. č. 3 – Vizuálně znázorněný rozdíl vyloučených niklových povlaků [5].

Přednosti elektrolytického niklování:

- Vysoká rychlost vylučování niklového povlaku
- Vyloučený povlak je chemicky čistý nikl
- Nízké náklady na provoz

Přednosti chemického niklování:

- Rovnoměrně vyloučený povlak po celé ploše materiálu
- Vysoká tvrdost povlaku
- Dobrá otěruvzdornost povlaku
- Možnost dále niklový povlak tepelně zpracovávat

2.2.Princip chemického niklování

I přesto, že se chemické niklování podstatně liší od toho elektrolytického, je nutné vstupní materiál, na který se bude kovový povlak vylučovat, předupravit. Důležitost této předúpravy a přípravy je důležitá, protože může na výstupu ovlivnit kvalitu naneseného povlaku. Dva nejčastější problémy způsobené špatnou předúpravou jsou špatná přilnavost povlaku nebo nerovnoměrné vyloučení povlaku na požadovaný materiál.

2.2.1 Proces předúpravy materiálu před nanesení kovového povlaku

Proces předúpravy má v pokovování velice důležitou roli. Největší vliv má především na kvalitu přilnavosti povrchu. Předúprava pro elektrolytické a chemické pokovování se bude lišit a nachází se zde spousta stejných kroků, na které je potřeba klást důraz.

Dodavatel jednotlivých chemikálií k pokovování může doporučit proces předúpravy, ale nesmí chybět kroky jako mokré nebo suché abrazivní tryskání, čištění a předčištění vstupního materiálu. Jedna z nejvíce používaných předúprav před samotným pokováním například v leteckém průmyslu se skládá z těchto kroků:

a) Elektrolytické odmaštění

Odmašťováním se v tomto případě rozumí odstranění všech druhů nečistot ulpívajících na povrchu kovu. Nejedná se jen o odstraňování tuků a olejů, ale i organických zbytků, prachu apod. K elektrolytickému odmaštění se používá lázeň alkalického charakteru, nejčastěji obsahující

hydroxidy (hydroxid sodný), uhličitany, křemičitany, fosforečnany a organické povrchově aktivní sloučeniny. Doba ponoru bývá 5 minut, obvykle při teplotě 80–100 °C.. Předmět může být v roztoku polarizován anodicky, katodicky nebo kombinací obou cyklů. Během procesu dochází k elektrolytickému rozkladu vody na kyslík (na anodě) a vodík (na katodě). Bubliny plynů odtrhují nečistoty z povrchu kovu a tím přispívají k celkovému čistícímu procesu. Uplatňuje se i elektrický náboj částic nečistot.

b) Aktivace povrchu materiálu

Aktivací povrchu (dekapováním) se rozumí ponoření pokovovaného předmětu do vhodného roztoku, v němž se chemicky odstraní z povrchu oxidická vrstva, která způsobuje zhoršení kvality povrchové úpravy, např. ocel se dekapuje v 5–10% kyseliny chlorovodíkové za normální teploty po dobu 20–30 s.

V případě kovových materiálů, jako je nerezová ocel, se materiály chovají pasivně. V těchto případech je nutné provést další krok aktivace, která se nazývá „Woodův Nikl Strike“. Jedná se o směs chloridu nikelnatého v koncentraci 130–525 g/l a kyseliny chlorovodíkové v koncentraci 65–263 g/l, kde se pomocí elektrického proudu v anodickém cyklu nanese 1–2 µm niklu, který má výbornou přilnavost ke kovovému materiálu. Tato malá vyloučená vrstva se na rozdíl od základního materiálu nechová pasivně, tudíž lze na ni bez problému vyloučit chemicky požadovanou vrstvu kovu [3].

2.2.2 Složení lázně a její charakteristiky

Chemické niklové povrchy se vyrábějí řízenou chemickou redukcí niklu, niklových iontů na katalytický povrch. Samotný nános je katalyzátorem redukce a reakce pokračuje tak dlouho, dokud povrch zůstává v kontaktu s chemickým niklovým roztokem. Protože se vrstva nanáší bez elektrického proudu, její tloušťka je jednotná na všech částech předmětu, který je ve styku s čerstvým roztokem. Chemické niklové roztoky jsou směsí různých chemických látek, z nichž každá má důležitou funkci. Obsahují zdroj niklu (obvykle síran nikelnatý), redukční činidlo pro přívod elektronů pro redukcí niklu, energii (teplo), komplexotvorná činidla, cheláty na řízení volného niklu dostupného pro reakci, pufrы pro zabránění změnám pH způsobovaných vodíkem, který se uvolňuje během pokovování, urychlovače neboli exultanty, které pomáhají zvýšit rychlost reakce, inhibitory

neboli stabilizátory, které pomáhají řídit a kontrolovat redukci a vedlejší produkty reakce. Charakteristiky nekovové niklové lázně a jejího nánosu jsou určovány především obsahem jednotlivých složek.

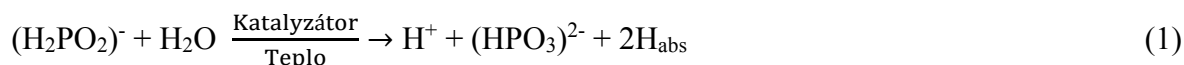
Redukční činidla

Na přípravu neelektrických niklových lázní se používá několik různých redukčních činidel, včetně:

- a) fosforanu sodného,
- b) aminoboranu,
- c) borohydridu sodného,
- d) hydrazinu.

Nejpoužívanějším redukčním činidlem v chemickém pokovování niklem je fosforan sodný, proto se tato práce bude především zabývat touto technologií. Jak bylo zmíněno, většina chemicky vyloučeného niklu, který se komerčně používá, se nanáší z roztoků redukovaných pomocí fosforanu sodného. Hlavní výhodou těchto roztoků, oproti těm, které se redukují sloučeninami boru nebo hydrazinem, jsou nižší náklady, snadnější kontrola a lepší odolnost nánosů vůči korozi. Pro chemické reakce, ke kterým dochází v roztocích na neelektrické niklování redukovaným fosforanem, bylo navrženo několik mechanismů. Nejčastěji používané mechanismy jsou uvedeny na následujících rovnicích (*Rovnice 1, 2, 3 a 4*).

Rovnice:



Za přítomnosti katalytického povrchu a dostatečné energie se ionty fosforanu oxidují na hydrogenfosforitanový aniont a část vodíku, která se uvolní, je absorbována na katalytický povrch. Nikl na povrchu katalyzátoru se poté redukuje absorbovaným aktivním vodíkem. Současně část absorbovaného vodíku redukuje malé množství fosforanu na katalytickém povrchu na vodu, ionty hydroxylu a fosfor. Většina přítomného fosforanu je katalyticky oxidována na hydrogenfosforitanový aniont a plyný vodík nezávisle na ukládání niklu a fosforu, což způsobuje nízkou účinnost chemických niklových roztoků. Na redukci jednoho kilogramu niklu se obvykle vyžaduje pět kilogramů fosforanu sodného, což znamená průměrnou účinnost 37 %. První neelektrické niklové formulace byly amoniakální a působily při vysokém pH. Pozdější kyselé roztoky měly před alkalickými několik výhod. Mezi tyto výhody patří vyšší rychlost pokovování, lepší stabilita reakce, snadnější kontrola procesu, lepší odolnost vůči korozi a kvalitnější nános povlaku. U kyselých roztoků s fosforanem sodným se prostředí pohybuje v pH 4-5,5.

Komplexotvorná činidla

Aby se zabránilo spontánnímu rozkladu neelektrických niklových roztoků a pro kontrolu reakce tak, aby k ní docházelo jen na katalytickém povrchu, se přidávají komplexotvorná činidla. Jsou to organické kyseliny nebo jejich soli, které se přidávají pro kontrolu množství volného niklu, který je dostupný pro reakci. Působí na stabilizaci roztoku a zpomalení vysrážení fosfidu niklu. Komplexotvorná činidla dále zpomalují proces pokovování a tím vedou i k rychlému snižování pH za vzniku iontů vodíku, které jsou produkovány redukční reakcí. Pro neutralizaci vodíku je však nutné přidávat amoniak, hydroxidy nebo karbonáty. Původní neelektrické niklové roztoky byly slučovány se solemi kyseliny glykolové, citrónové nebo octové. Pozdější lázně se připravovaly pomocí jiných vícefunkčních kyselin, včetně kyseliny jantarové, glutarové, mléčné, propionové a aminooctové. Schopnost jednotlivých kyselin nebo skupiny kyselin vytvářet komplexy se liší, ale lze je vyčíslit množstvím hydrogenfosforitanového aniontu, který může být udržen v roztoku bez srážení. Komplexotvorné činidlo používané v pokovovacím roztoku může mít také velký vliv na kvalitu nanesené vrstvy, zejména na obsah fosforu, vnitřní napětí a porozitu.

Urychlovače

Komplexotvorná činidla snižují rychlost ukládání a nanášení a mohou způsobit příliš pomalé neekonomické a nevhodné rychlosti pokovování. Aby se tomu zabránilo, často se do pokovovacího roztoku v malém množství přidávají organické přísady nazývané urychlovače

(exultanty). Urychlovače působí tak, že uvolňují vazbu mezi atomy vodíku a fosforu v molekule fosforanu, čímž umožňují, že se mohou snadněji odstraňovat a absorbovat na katalytický povrch. Akcelerátory aktivují fosforanový iont a urychlují reakci. V roztocích redukovaných fosforanem je nejčastěji používaným urychlovačem kyselina jantarová. Použity však byly i jiné uhlíkaté kyseliny, rozpustné fluoridy a některá rozpouštědla

Inhibitory

Redukční reakce v chemické niklové pokovovací lázni musí být řízena tak, aby k nanášení docházelo předvídatelnou rychlostí a jen na podkladu, který se má pokovovat. Aby toho bylo dosaženo, přidávají se inhibitory (stabilizátory). Roztoky pro chemické niklování mohou působit několik hodin nebo dnů bez stabilizátorů, avšak mohou se neočekávaně rozložit. Rozložení je obvykle způsobeno přítomností koloidních pevných částí v roztoku. Tyto částice mohou být výsledkem přítomnosti cizího materiálu (například prachu nebo média na tryskání) nebo mohou vzniknout v lázni, když koncentrace hydrogenfosforitanových aniontů překročí jeho limit rozpustnosti. Nehledě na to, jaký je zdroj, velká povrchová plocha těchto částic katalyzuje redukci, což vede k automatickému urychlení řetězové reakce a rozkladu. Obvykle tomu předchází zvýšená tvorba vodíku za vzniku vyloučené černé sraženiny na hladině lázně. Tato sraženina se skládá z niklu a z fosfidu niklu. Spontánní rozklad lze řídit přidáním stopových množství katalytických inhibitorů do roztoku. Tyto inhibitory se absorbují na jakékoli koloidní částice přítomné v roztoku a brání redukci niklu na jejich povrchu. Inhibitory používané v chemickém pokování niklem s fosforanem jako redukční činidlo dělíme do 3 typů:

- a) Sloučeniny síry (thiomočovina)
- b) Anionty kyslíku (molybdenany nebo jodičnany)
- c) Těžké kovy (olovo, bismut, cín, kadmium)

V poslední době se pro některé funkční roztoky používají i organické sloučeniny včetně oleátů a některých nenasycených kyselin. Přidání inhibitorů může mít škodlivé stejně jako prospěšné účinky na pokovovací lázeň a její nánosy. V malém množství některé inhibitory zvyšují rychlost ukládání nebo jasnost nanesené vrstvy. Ostatní, zvláště kovy nebo sloučeniny síry zvyšují vnitřní napětí, pórovitost, snižují tvorbu otvorů, snižují schopnost nánosů odolávat korozi a opotřebování. Množství použitelného inhibitoru je velmi důležité. Přítomnost pouhého jednoho miligramu na litr HS- iontu

zcela zastavuje ukládání, zatím co při koncentraci 0,01 mg/l je tento iont účinným inhibitorem. Nadbytek inhibitorů se absorbuje přednostně na ostrých hranách a rozích, z toho vyplývá neúplné pokrytí zejména na hranách a zvýšené pórovitosti

Vedlejší produkty reakce

Během chemického niklování se v roztoku hromadí vedlejší produkty redukce, ionty hydrogenfosforitanu, borátu nebo vodíku, rozpuštěné kovy z podkladového materiálu, které mohou ovlivnit výkonnost pokovovací lázně.

Hydrogenfosforitanový aniont – během redukce niklu se ion hydrogenfosforitanu (HPO_3^{2-}) hromadí v roztoku a v určitém bodě narušuje reakci. Při zvyšující se koncentraci hydrogenfosforitanových aniontů obvykle dochází k trvalému snížení rychlosti pokovování a malému zvyšování obsahu fosforu v nanesené vrstvě. To nakonec vede v pokovovacím roztoku ke srážení fosfidu nikelnatého, což způsobuje hrubé nánosy a spontánní rozklad. Ion hydrogenfosforitanu se také společně ukládá s niklem a fosforem a vytváří vysoce napjatou pórovitou nanesenou vrstvu. Rozpustnost fosfitů v roztoku se zvýší, když se přidají komplexotvorná činidla, jako kyselina citrónová nebo kyselina glykolová. Avšak použitím silných komplexotvorných činidel v jiném, než v omezeném množství má tendenci snižovat rychlost pokovování a zvyšovat pórovitost a křehkost nanesené vrstvy.

Ionty vodíku – ionty vodíku, které jsou vytvářeny redukční reakcí, způsobují snižování pH lázně. Množství vytvořeného vodíku však závisí na použitém redukčním činidle. Protože jsou méně účinné, mají roztoky redukované fosforanem tendenci vytvářet více iontů vodíku než roztoky redukované sloučeninami bóru. pH lázně má na působení obou roztoků vysoký vliv, stejně tak na složení nanesené vrstvy. Pro zpomalení klesání pH a k možnému udržení provozních podmínek a vlastností nanášené vrstvy, jsou v některých chemických niklovacích roztocích obsaženy pufrы. Nejčastěji používané pufrы zahrnují acetát, propionátové a sukciátové soli. Do pokovovacího roztoku se pravidelně se přidávají hydroxidy, roztoky karbonátu nebo amoniak za účelem neutralizace kyseliny, která vzniká při pokovování [6].

2.2.3 Vlastnosti chemického nikl-fosforového pokovování

Chemický nikl redukovaný fosforanem je neobvyklý technický materiál, nejen kvůli jeho způsobu aplikace a jeho jedinečným vlastnostem. Po nanesení je nikl-fosforový povrch jednotný, tvrdý, relativně křehký, mazivý, snadno se pájí a je odolný proti korozi. Může být precipitačně vytvrzen na velmi vysokou úroveň tvrdosti při nízké teplotě, kdy vzniká odolnost proti opotřebení. Tato vysoká tvrdost se rovná komerčnímu tvrdému chromového povlaku. Uvedená kombinace vlastností je velmi vhodná pro mnoho náročných aplikací a často umožňuje její použití na místo dražších a méně dostupných slitin.

Struktura

Chemicky vyloučený niklový povlak redukovaný fosforanem je jedním z mála metalických skel, která se používají jako technický materiál. V závislosti na formulaci pokovovacího roztoku mohou povrchové úpravy a nánosy obsahovat 6-12 % fosforu rozpuštěného v niklu a až 0,25 % jiných prvků. Po nanesení je většina těchto povrchových úprav amorfni. Nemají žádnou krystalovou nebo fázovou strukturu. Jejich kontinuita však závisí na jejich složení. Povrchové nánosy obsahují více než 10 % fosforu a méně než 0,05 % nečistot, jsou obvykle kontinuální. Při snížení obsahu fosforu v lázni u roztoků obsahující především těžké kovy nebo sloučeniny síry má vyloučená vrstva vyšší náklonnost k porositě. Tyto nánosy se skládají ze sloupců amorfniho materiálu, které jsou odděleny prasklinami nebo otvory. Přítomnost těchto diskontinuitních přerušení má vážný vliv na vlastnosti nánosů, zejména na vodivost a odolnost proti korozi. Jelikož je chemický nikl zahříván na teplotu nad 220-260 °C, začíná docházet ke strukturálním změnám. Nejdříve se v rámci slitiny vytvářejí koherentní a potom semikoherentní částice fosfidu niklu v rámci slitiny. Potom při teplotě vyšší jak 320 °C začíná nános krystalizovat a ztrácí svůj amorfni charakter. Při pokračujícím zahřívání se částice fosfitu niklu konglomerují a vzniká dvoufázová slitina. U nánosů obsahující více než 8 % fosforu se vytvářejí matrice fosfitu niklu, kde je ve vyloučeném povlaku hlavní složkou čistý nikl. Tyto změny způsobují rychlé zvýšení tvrdosti a odolnosti vůči korozi a vodivosti.

Vnitřní napětí

Vnitřní napětí v chemickém niklovém povlaku je primárně funkcí nanášené sloučeniny. S nižším obsahem fosforu se vytváří napětí 15-45 MPa, kvůli rozdílu v tepelné roztažnosti mezi nanesenou vrstvou a podkladem. Vysoká úroveň napětí v těchto nanesených vrstvách podporuje

praskání a pórovitost. Strukturální změny během tepelného zpracování při teplotě nad 220 °C způsobují objemové zmenšení nánosů vyloučeného povlaku. Tím se zvyšuje pevnost v tahu a snižuje tlakové napětí v povlaku. Napětí povrchové vrstvy lze zvýšit společným nanášením hydrogenfosforitanových aniontů nebo těžkých kovů a přítomností nadměrného množství komplexotvorného činidla v pokovovacím roztoku. I malé množství některých kovů může způsobit vážné zvýšení napětí. Přidání pouhých 5 mg/l bismutu nebo antimonu do většiny lázní může způsobit zvýšení napětí v tlaku nanesené vrstvy a zvyšující se praskání.

Jednotná tloušťka

Obzvlášť prospěšnou vlastností chemického niklu je jednotná tloušťka nanesené vrstvy. U elektrolyticky nanášených kovových povlaků se může tloušťka výrazně lišit v závislosti na tvaru dílů a blízkosti dílu k anodám. Tyto odchylky mohou ovlivnit konečnou výkonnost nanesené vrstvy a po pokovení může být nutné provést další povrchové úpravy. U chemického niklování je rychlost pokovování a tloušťka nanesení vrstvy stejná na jakékoli části dílu vystavené čerstvému pokovovacího roztoku.

Drážky a slepé otvory mají stejné množství nanesené vrstvy jako vnější části. U chemického niklu lze tloušťku nanesené vrstvy řídit tak, aby to vyhovovalo pro danou aplikaci. Nánosy tenké pouze 2,5 µm se nanášejí na elektronické součástky, zatímco tloušťka 75 až 125 µm se normálně používá v korozivních prostředích. Nánosy silnější jak 250 µm se používají na opravy opotřebovaných nebo špatně obrobených dílů.

Adheze

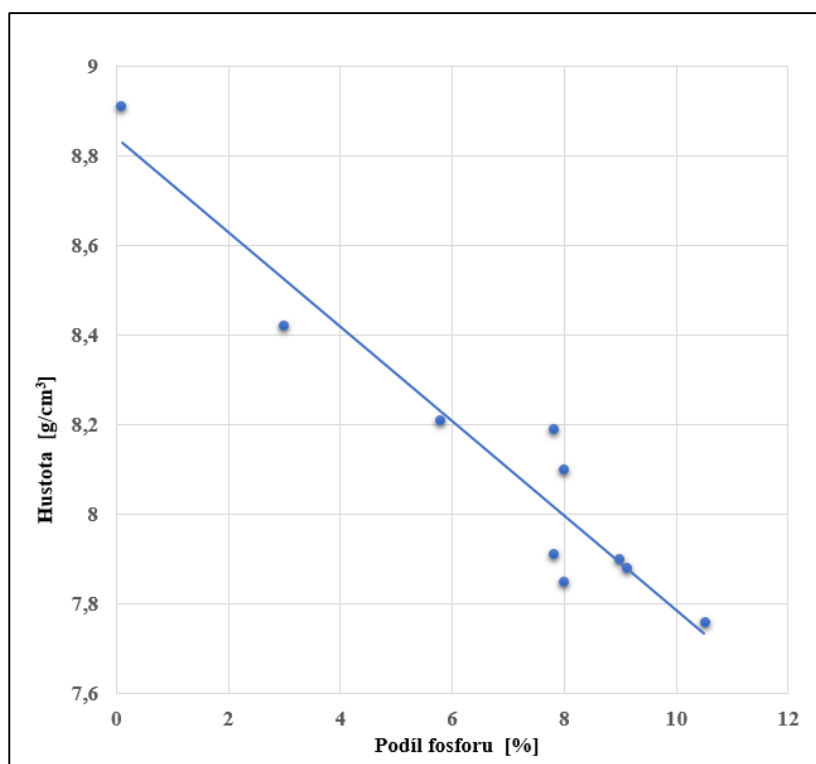
Adheze u chemických niklových povrchů na většinu kovů je vynikající. Prvotní náhradová reakce, ke které dochází s katalytickými kovy společně se související schopností lázní odstraňovat submikroskopické nečistoty, umožňuje nanášené vrstvě navázat kovové vazby jak s materiálem, tak s podkladem. Vazebná síla vrstvy k řádně očištěné a odmaštěné vrstvě ocelových nebo hliníkových podkladů byla stanovena nejméně na 300 až 400 MPa.

U nekatalytických nebo pasivních kovů jako je nerezová ocel k prvotní výměnné reakci nedochází a adheze je nižší. Při správném předběžném ošetření a aktivaci lze naměřit sílu vazby nanesené vrstvy obvykle nad 140 MPa. Hliníkové slitiny se po nanesení niklového povlaku při teplotě 190 do 210 °C vytvrzují po dobu 30 minut, aby se zvýšila přilnavost nanesené vrstvy. Tato

zpracování uvolňují vodík z dílu a nanesené vrstvy a poskytují velice nízké množství vzájemné difúze mezi nanesenou vrstvou a podkladem. Zapékání dílů je nejužitečnější tam, kde bylo běžné zpracování nižší než adekvátní a adheze byla nízká. Pokud je nanesená vrstva řádně nanesena, má zapečení jen minimální vliv na sílu vazby [7].

Fyzikální vlastnosti

Hustota chemicky vyloučených niklových nánosů je nepřímo úměrná obsahu fosforu. Na obrázku č. 4 je vidět, jak se hustota pohybuje od 8,5 g/cm³ u nánosů s nízkým obsahem fosforu a u nánosů obsahujícího 10 až 11 % fosforu se pohybuje od 7,75 g/cm³. Tepelné a elektrické vlastnosti těchto nánosů se také liší podle složení, u komerčních nánosů lze naměřit elektrickou odolnost a tepelná vodivost okolo 50 až 90 μΩ.cm. Podle toho jsou tyto nánosy výrazně méně vodivé, než tradiční vodiče, jako je měď nebo stříbro.



Obr. č. 4: Graf znázorňující vliv množství fosforu na hustotu povlaku [4]

Tepelné úpravy vysráží fosfor ze slitiny a mohou tak zvýšit její vodivost 3 až 4 krát. Koeficient tepelné roztažnosti povlaku s vysokým obsahem fosforu se přibližně rovná koeficientu tepelné roztažnosti oceli. Po nanesení jsou vrstvy obsahující více jak 10 % fosforu zcela nemagnetické.

Nánosy s nižším obsahem fosforu mají určité magnetické vlastnosti. Koercivita nánosu v obsahu od 3 až 6 % fosforu se pohybuje v rozmezí od 1592 do 6366 A/m, zatím co u nánosů obsahujících 7 až 9 % fosforu se pohybuje od 80 až 160 A/m. Tepelné zpracování při teplotě 300 °C zlepšuje magnetickou reakci chemického niklu a může poskytnout koercivitu až okolo 8000 až 16000 A/m.

Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti chemicky vyloučených niklových nánosů jsou podobné vlastnostem jiných kovových skel. Mají vysokou pevnost, omezenou vodivost a vysoký modul pružnosti. Nejvyšší pevnost v tahu komerčních nánosů přesahuje 700 MPa a umožňuje, aby nános vydržel významné množství zátěže bez poškození.

Tažnost chemických niklových nánosů se liší podle složení. Ačkoli má nižší houževnatost než u jiných materiálů, je takto adekvátní pro většinu nanášecích aplikací. Tenké filmy nánosu lze zcela ohýbat okolo bez zlomení. Při nánosech s nižším obsahem fosforu nebo nánosech, které obsahují sírové nebo kovové nečistoty, se houževnatost výrazně snižuje a může se blížit nule.

Tepelné zpracování typu vytvrzení snižuje jak pevnost, tak houževnatost chemických niklových nánosů. Expozice teplota okolo 220 °C způsobuje 80 až 90% snížení tvrdosti a může výrazně ovlivnit houževnatost. Modul pružnosti chemických niklových povlaků obsahujících 7 až 11 % fosforu je asi 200 GPa a je velmi podobný modulu pružnosti oceli

Tvrdot a odolnost proti opotřebování

Tvrdot a odolnost proti opotřebení jsou vysoce důležité vlastnosti pro mnoho aplikací. Po nanesení je mikrotvrdot chemických niklových povlaků okolo 500 až 600 HV_{0,1} a vyrovná se mnoha tvrzeným slitinám ocelí. Tepelné zpracování způsobuje že, tyto slitiny tvrdnou stárnutím a mohou dosahovat hodnot tvrdosti až 1100 HV_{0,1}, což se rovná většině komerčních nánosů z tvrdého chromu.

U některých aplikací nelze zpracování vysokou teplotu tolerovat, protože se mohou díly pokřivit nebo může být snížena pevnost podkladů. Pro tyto aplikace se někdy pro dosažení požadované tvrdosti používá delší doba a nižší teploty. Chemické niklové povlaky mají také vynikající tvrdost za horka. Do teploty okolo 400 °C se tvrdost tepelně chemického zpracovaného niklu rovná nebo je lepší než tvrdost tvrdochromových povlaků. Nanesené povlaky si také udržují

svou tvrdost až po tuto teplotu. Kvůli jejich vysoké tvrdosti mají povlaky chemického niklu vynikající odolnost proti opotřebování a proti otěru jak za stavu po nanesení, tak po vytvrzení [8].

Frikční vlastnosti

Frikční vlastnosti pro chemicky vyloučené niklové povlaky jsou vynikající a jsou podobné chromu. Jejich obsah fosforu poskytuje přirozenou mazivost, která může být vysoce užitečná pro aplikace, jako je lisování plastů. Koeficient tření pro srovnání mezi chemicky vyloučeným niklem a ocelí je okolo 0,13 při promazání a 0,4 za nepromazání. Vlastnosti tření těchto nánosů se trochu liší podle obsahu fosforu nebo podle použití tepelného zpracování.

Pájitelnost

Chemické niklové nánosy lze snadno pájet a používají se v elektronických aplikacích pro usnadnění pájení lehkých kovů, jako je hliník. U většiny součástí je specifikováno mírně aktivované tavidlo spolu s konvenční cíno-olovnatou pájkou. Předehřátím součástí na 100 až 110 °C se zlepšuje, usnadňuje a urychluje spojování. U mírně zoxidovaných povrchů z důvodů stárnutí vlivem prostředí a vodních par se obvykle vyžaduje tavidlo aby se dosáhlo smáčení celého nánosů.

Odolnost proti korozi

Chemický nikl slouží jako bariérový nános, který chrání podklad utěsněním před prostředím. Kvůli jeho amorfní povaze a pasivitě je odolnost vůči korozi těchto nánosů vynikající a v mnoha prostředích je lepší než čistý nikl nebo slitiny chromu. Amorfní slitiny mají lepší odolnost proti napadání než rovnocenné polykrystalické materiály. Je to kvůli tomu, že nemají zrnitost nebo fázové rozhraní a kvůli jejich skelným filmům se pasivuje povrch.

Účinek složení

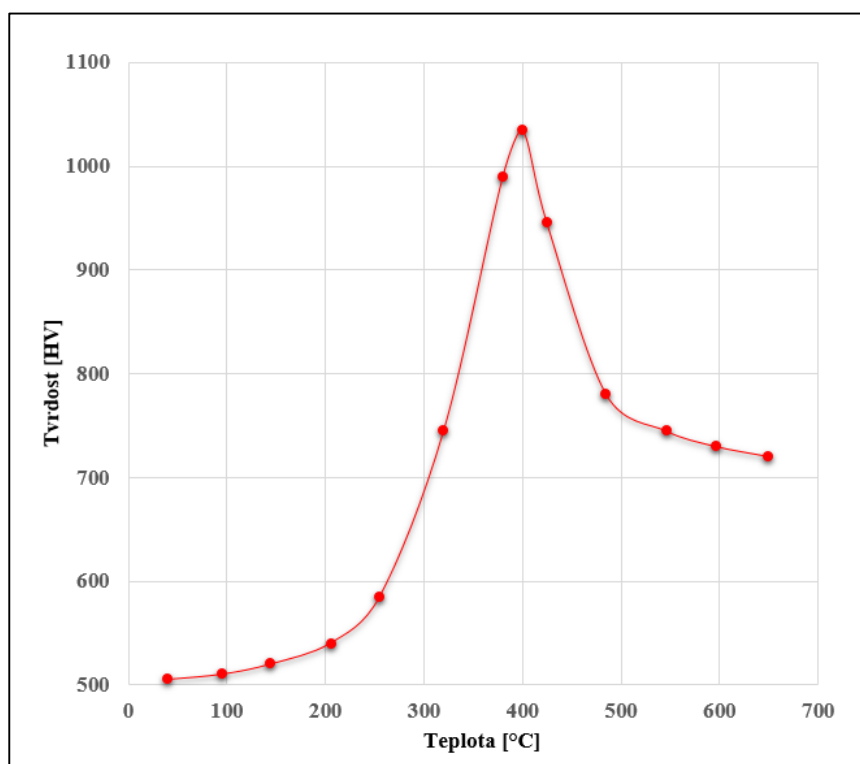
Odolnost vůči korozi chemických niklových nánosů je funkcí jejich složení. Většina nánosů je přirozeně pasivní a vysoce odolná proti napadání v mnoha prostředích. Stupeň jejich pasivity a odolnost proti korozi jsou však vysoce ovlivněny obsahem fosforu. Slitiny obsahující více jak 10 % fosforu jsou odolnější proti napadání, než ty co mají nižší obsah fosforu.

Často jsou stopové složky přítomné v chemickém niklu mnohem důležitější pro jeho odolnost proti korozi než obsah fosforu. Většina nánosu se provádí z lázně inhibované olovem, cínem, kadmiem nebo sírou. Společné ukládání těchto prvků ve větším, než stopovém množství způsobuje zvýšení odolnosti nánosu vůči korozi 5–40 krát.

Účinek tepelného zpracování

Jedna z nejdůležitějších proměnných, které ovlivňují korozi chemického niklu, je jeho tepelné zpracování. Jelikož se jeho nikl-fosforové nánosy zahřívají nad teplotu 220 °C, začínají se tvořit částice fosfidu niklu, které snižují obsah fosforu ve zbývajícím materiálu. Tím se snižuje odolnost povlaku vůči korozi. Částice také vytvářejí malé aktivní a pasivní korozní buňky, které dále přispívají k destrukci nánosu. Nános se také při vytvrzování smršťuje, takže může dojít k prasklinám v nánosu a tím k expozici podkladu a útoku koroze. Tepelné zpracování pro uvolnění vodíku se provádí při teplotě 190 °C a toto zpracování nezpůsobuje žádné zvýšení koroze. Vytvrzení způsobilo zvýšení rychlosti koroze nánosu z 15 μm/rok na víc než 900 μm/rok. Testy v jiných prostředích ukázaly podobné snížení odolnosti po vytvrzení. Tam kde se vyžaduje odolnost proti korozi, se vytvrzené nánosy neměly používat [9].

Vliv teploty na tvrdost vyloučené vrstvy lze vidět na obrázku č. 5.



Obr. č. 5 – Grafické znázornění vlivu teploty na tvrdost vyloučené vrstvy [4]

2.3. Normativní předpisy

Chemické nanášení niklových povlaků má několik specifikací a normativních předpisů, kterými se musí řídit. Tyto specifikace a předpisy určují, jakým způsobem chemicky vyloučené povlaky dále zpracovávat, analyzovat, měřit, vyhodnocovat a vylučovat. Souhrn všech podstatných a důležitých norem a specifikací určuje Český obranný standard pro kovové povlaky [2].

Výřez specifikací z Českého obranného standardu pro chemicky vyloučené povlaky je znázorněn v tabulce č. 1

Tab. č. 1 – Přehled základních standardů pro specifikaci povlaku chemického niklování [2]

Norma:	Poznámky:
ČSN EN ISO 4527	Národní standard pro autokatalytické (bezproudově vyloučené) povlaky nikl-fosfor
SAE AMS-C-26074C	Doporučen pro letecké aplikace, 4 třídy povlaků ve 3 stupních tloušťky, uvádí tepelné zpracování před a po vyloučení povlaku. Povlaky se středním a vysokým obsahem fosforu.
SAE AMS 2404F	Doporučen pro letecké aplikace povlaků pro zvýšení odolnosti proti korozi a opotřebení; 4 třídy podle tepelného zpracování po vyloučení povlaku.
ASTM B733	Uvádí 5 typů povlaků podle obsahu fosforu a 6 tříd podle tepelného zpracování po vyloučení povlaku.

Následující část bakalářské práce bude zaměřena na tři nejpoužívanější specifikace, kterými se řídí letecký průmysl.

2.3.1 Specifikace MIL-C-26074D

Specifikace MIL-C-26074D je schválena pro všechny agentury a katedry letectví a obrany. Daná specifikace v předpise obsahuje požadavky na chemické depozice niklu nebo niklových povlaků na kovové povrchy.

MIL-C-26074D je rozdělena do 6 základních částí, kde první část klasifikuje třídy chemického niklování podle následného tepelného zpracování nebo vstupního materiálu. Druhá třída odkazuje platné dokumenty, kterými se lze řídit při testování nanesené vrstvy. Třetí část určuje, jaké

jsou požadavky na materiál (např. předúprava materiálu před nanesením), vlastnosti niklové vrstvy (např. přilnavosti na kov a odolnost proti korozi), analýza nanesené vrstvy (např. měření mikrotvrlosti), následné zpracování (např. tepelné zpracování nebo odvodíkování). Čtvrtá část popisuje ustanovení záruky kvality a určuje odpovědnosti a inspekční podmínky. Pátá část popisuje balení a šestá část jsou závěrečné poznámky normy.

Rozdělení niklových povlaků podle tepelného zpracování nebo použití materiálů pro následné pokovení do tříd:

Třída 1. – Nanášení bez následného tepelného zpracování. Odvodíkování nanesené vrstvy není považováno za tepelné ošetření.

Třída 2. – S tepelným zpracováním pro získání požadované tvrdosti. Může být použito na všechny kovy, které nejsou ovlivněny zahřátím na 260 °C a vyšší.

Třída 3. - Slitiny hliníku, bez tepelného ošetření, a zpracování beryliových slitin za účelem zlepšit přilnavost niklového povlaku.

Třída 4. – Slitiny hliníku, s tepelným ošetřením a zpracování za účelem zlepšit přilnavost niklového povlaku [10].

2.3.2 Specifikace EMS52404

Účelem této specifikace je uvést požadavky na chemické niklování antikoročních slitin a vysoce legovaných nástrojových ocelí. Klasifikuje je podle typů do tříd na TYP I dle AMS 2404 třída 1 a TYP II dle AMS 2404 třída 2. U těchto tříd specifikuje úprava materiálu na :

A – abrazivní otryskání před pokovováním oxidem křemičitým, oxidem zirkoničitým nebo oxidem hlinitým o zrnitosti 120.

B – otryskání před pokovováním Pangboritem o zrnitosti 325.

EMS52404 upřesňuje požadavky na předúpravu materiálu od aktivace materiálu přes maskování částí dílů, které mají být chráněné před pokovením až po samotnou procesní kontrolu. Například bod 3.1.3 říká, že všechny části musí projít aktivací v lázni s Woodův nikl strikem. Díly

se musí po jednotlivých krocích vypláchnout a nesmí dojít k zaschnutí, což by mělo za následek horší přilnavost vyloučené niklové vrstvy.

Dále zpřesňuje dokumenty na výrobní a nevýrobní (záznamové deníky), rozdělení jednotlivých zodpovědností, zkoušek, testů a analýz chemicky vyloučeného kovu. Tato specifikace náleží korporátu Honeywell International [11].

2.3.3 Specifikace AMS2404

Účelem této specifikace je upřesnit požadavky niklování na různých materiálech. Specifikace AMS 2404 klasifikuje pokovování chemickým niklem do 4 tříd.

Třída 1: Niklování bez tepelného zpracování s výjimkou odvodí kování.

Třída 2: Tepelné ošetření při 232 ° C nebo vytvrzení za vyšší teploty.

Třída 3: Tepelné zpracování při 191 ° C, aby se zlepšila adheze pro slitiny hliníku a beryllia.

Třída 4: Tepelné ošetření při teplotě 121 ° C pro zlepšení adheze pro tepelně zpracovatelné slitiny hliníku.

Specifikace obsahuje i na normy ASTM, podle kterých lze provést zkoušku tvrdosti, abraze, korozivzdornosti a jiné. Další část specifikuje vhodnou předúpravu materiálu a popisuje vlastnosti chemicky vyloučeného niklu. Důležitá část je i stanovení testů a vzorkovací plán, které se přidávají do procesu pro následné vyhodnocení procesu a samotné niklové vrstvy. Počty jednotlivých vzorků dle AMS 2404 lze najít v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2 – Vzorky pro vyhodnocovací testy [12]

Počet dílů v množství	Kvalita	Tloušťka a adheze
Od do 7	Všechny	Všechny
8 do 15	7	4
16 do 40	10	4
41 do 110	15	5
111 do 300	25	6
301 do 500	35	7
501 do 700	50	8
701 do 1200	75	10
Přes 1200	125	15

Tabulka č. 3 – Třídy tepelného zpracování [12]

Teplota		Čas
[°F]	[°C]	[h]
450	232	4, minimum
500	260	4, minimum
550	288	2, minimum
650	343	1 do 1.5
750	399	0.5 do 1

Krom stanovení kvality či tloušťky a adheze na jednotlivých vzorcích, v AMS 2404 je doporučení jako začištění nebo následné úpravě chemicky vyloučeného niklu, stejně jako možnost tepelných úprav [12].

Možnosti tepelných úprav lze najít v tabulce č. 3.

3. Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce testovala vlastnosti chemicky vyloučeného niklového povlaku. Všechny požadované zkoušky a testy jsou určeny normativními předpisy pro chemicky vylučovaný niklový povlak v leteckém průmyslu. Výsledkem této experimentální části bude porovnání vlastností chemicky a elektrolyticky vyloučeného niklového povlaku.

Chemicky vyloučený niklový povlak je nanášen na požadovaný díl tryskového motoru, konkrétně na planetovou předovku, která je důležitou částí tryskového motoru. Účelem chemického pokovování je především zvýšení tvrdosti, ořezuvzdornosti a korozivzdornosti v místech kontaktu rotující hřídele. Letecký díl je vyroben z materiálu CRESS 347, který by se pod tlakem a vysokými otáčkami obrušoval. Při tomto procesu by došlo k úbytku materiálu a funkce tryskového motoru by byla ohrožena. K experimentální části budou použity vzorky ze stejného materiálu jako materiál planetové převodovky.

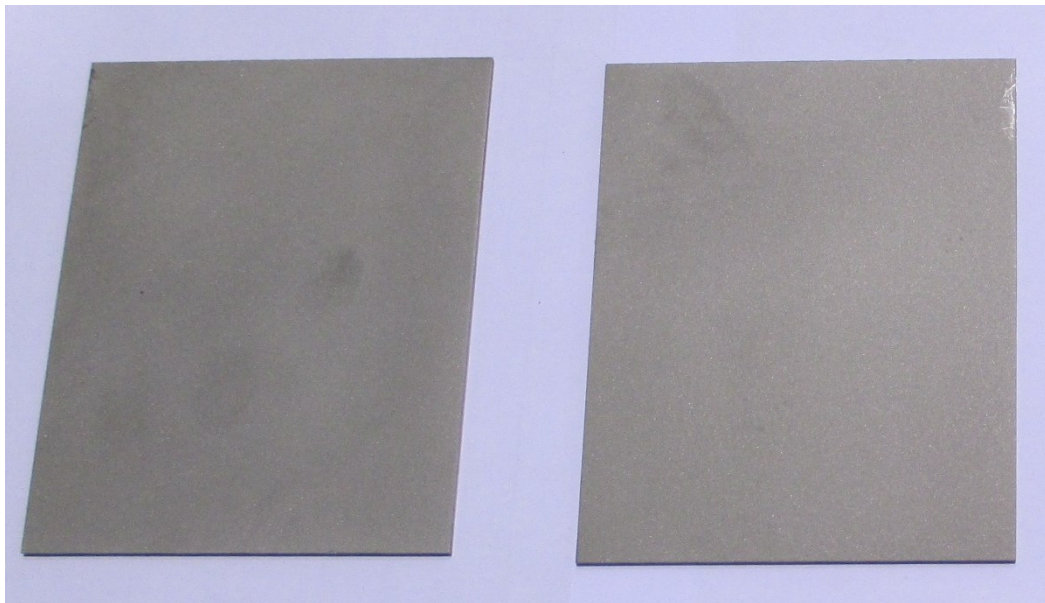
3.1. Vstupní materiál - vzorky

Vstupní materiál pro experimentální část bude stejný jako u leteckého dílu motoru. Jedná se o materiál CRESS 347. Složení podléhá normě MIL-T-8808B a jde o austenitickou korozivzdornou ocel, která v leteckém průmyslu patří mezi jedny z nepoužívanějších kovových materiálů. Složení této slitiny je uvedeno v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4 – Složení materiálu CRESS 347 a CRESS 321 dle MIL-T-8808B.

Prvek	Složení [%]		Tolerance [%]
	CRESS 347	CRESS 321	
Uhlík	0.08 max	0.08 max	+ 0.01
Mangan	2.00 max	2.00 max	+ 0.04
Fosfor	0.040 max	0.040 max	+ 0.005
Síra	0.030 max	0.030 max	+ 0.005
Chrom	17.0 – 19.0	17.0 – 19.0	± 0.20
Nikl	9.0 – 12.0	9.0 – 12.0	± 0.15
Křemík	1.00 max	1.00 max	+ 0.05
Měď	0.50 max	0.50 max	+ 0.05
Niob	1.10 max	---	+ 0.05
Titan	---	0.75 max	+ 0.05
Molybden	0.50 max	0.50 max	+ 0.03

Testovací vzorky z materiálu CRESS 347 byly nastříhány na potřebné velikosti dle požadavků jednotlivých testů. Pro testy na měření tvrdosti se použily vzorky o velikosti $8,5 \times 10,5 \times 0,16$ cm a pro ověřovací zkoušky byly použity vzorky o velikosti $3 \times 10 \times 0,16$ cm. Po nastříhání vzorů pro odstranění hrubých nečistot bylo použito univerzální odmašťovadlo dimethylketon (Aceton). Vzorky jsou zobrazeny na obrázku č. 6.



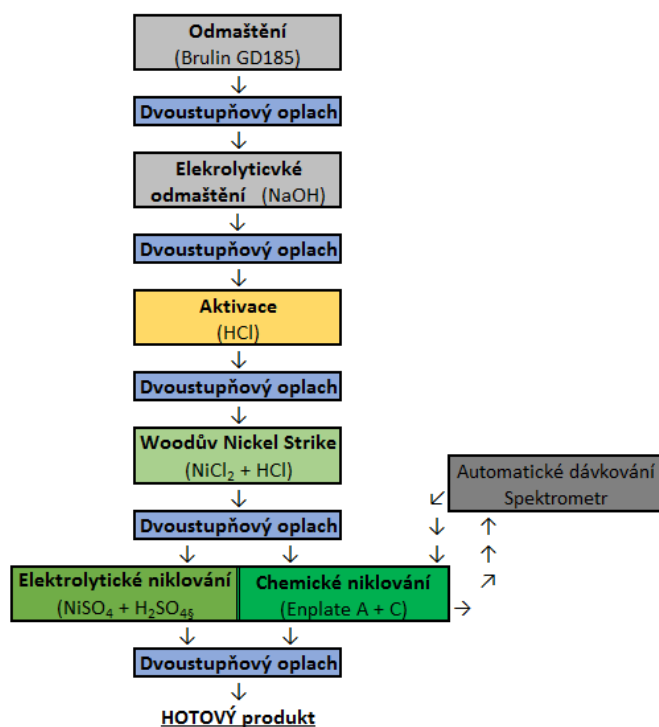
Obr. č. 6 – připravené vzorky pro elektrolytické a chemické niklování

3.2. Předúprava vzorků

Vzorky pro testování dle procesních podmínek EMS52404 před nanášením povlaku byly otryskány za sucha křemenným pískem, zirkonovým pískem nebo korundem o zrnitosti 120. Tlak vzduchu se musí pohybovat v rozmezí 0,689 – 2,068 bar, ze vzdálenosti 10-20 cm. Jako vhodný tryskací materiál byl vybrán a použit korund o zrnitosti 120 za podmínek 1,379 bar a vzdálenosti 20 cm od povrchu materiálu.

Plochy, na kterých je požadováno niklování, musí být bez jakýchkoliv vad se škodlivými vlivy na výsledný povrch a musí být před zpracováním vhodným způsobem očištěny, tak aby byly vodou smáčivé. Postup čištění nesmí způsobovat důlkovou nebo mezikrystalovou korozi základního materiálu a musí zachovávat rozměrové požadavky. Pro očištění povrchu bylo použito organické nehořlavé odmašťovadlo 1-brompropan (EnSolv).

Další důležitý bod, který určuje specifikace EMS52404 je, že všechny dílce či vzorky musí být bezprostředně po očištění a aktivaci opatřeny předvrstvou ve Woodově nikl striku. Postup zpracování ve Woodově niklu striku je obsažen v kapitole 3.3 *Zpracování vzorků v niklovacích lázních*.



Obr. č. 7 – Schéma niklovací linky
v Honeywell Aerospace s.r.o.

3.3. Zpracování vzorků v niklovacích lázních

Pro nanášení niklových povlaků byla použita niklovací linka ve firmě Honeywell Aerospace s.r.o. Vzorky po vhodné předúpravě byly změřeny a jejich hodnoty byly zaznamenány do tabulky č. 7, do které byly posléze zaznamenány i hodnoty z výstupního měření. Na obrázku č. 7 je znázorněné schéma niklovací linky, na které byly vzorky zpracovány.

3.3.1 Elektrolytické nanášení niklových povlaků

Pro testování elektrolytický vyloučeného niklového povlaku byly použity vzorky z materiálu CRES 347 o rozměrech uvedených v kapitole 3.1. *Vstupní materiál – vzorky* s v požadovanou předúpravou tryskání povrchu a odmaštění. Vzorky byly před nasazením na závěs změřeny, popsány a následně poslány na zpracování do linky.

Jednotlivé kroky a parametry během procesu elektrolytického niklování jsou znázorněné v tabulce č. 5. Zpracování vzorků proběhlo v automatickém režimu, kde do automatiky byly zadány všechny požadované hodnoty znázorněné v tabulce č. 5. Mezi jednotlivými procesními kroky se nachází vany s dvoustupňovými oplachy. Tento mezistupeň je třeba z důvodu očištění dílců po zpracování v koncentrovaných roztocích a také k zabránění znečištění van z předchozího procesního kroku.

Odstranění mastnot a nečistot z materiálu se skládalo ze dvou kroků. V prvním kroku odmaštění probíhalo v lázni s alkalickým odmašťovadlem **Brulin 815 GD**. Vzorky byly zpracovány po dobu 10 minut v lázni, která byla vyhřívána na 60 °C a neustále promíchávána. Po kroku odmaštění v Brulinu 815 GD, následoval dvoustupňový oplach a vizuální kontrola vodního filmu. Kontrola vodního filmu je vyhodnocení, při kterém se na dílci nebo na vzorku sleduje souvislá vrstva vodního filmu, která se během 30 sekund nesmí porušit či přetrhat. Následně probíhalo elektrolytické odmaštění v roztoku **hydroxidu sodného** v katodickém cyklu při napětí 2,5 V, teplotě 50 °C za stálého promíchávání a filtrace a po dobu 2 minut. Kvalita odmaštění se vyhodnocovala stejně jako při prvním kroku odmaštění v Brulinu 815 GD pomocí vizuální kontroly vodního filmu.

Po vyhovujícím odmaštění se provádí aktivace povrchu v lázni s **kyselinou chlorovodíkovou** po dobu pouhých 30 vteřin. Lázeň je probublávána, čímž se zajišťuje dostatečný pohyb roztoku. Tato operace v kyselině chlorovodíkové má i druhý význam, a to odstranění oxidů na povrchu materiálu, které mohly vzniknout dlouhou prodlevou mezi jednotlivými mechanickými operacemi na dílcích. Po aktivaci se taktéž kontroluje smáčivost povrchu pomocí vyhodnocení vodního filmu.

Následně probíhá zpracování nazývané „**Woodův nikl strike**“, které probíhá ve vaně s chloridem nikelnatým a kyselinou chlorovodíkovou. Jedná se o důležitý krok, který zaručí nanesení 1-2 µm galvanicky vyloučeného niklu na povrchu materiálu, který má výbornou přilnavost. Vzorky byly do lázně vloženy s okolní teplotou za stálého promíchávání a filtrací přes svíчковý filtr. Pro vyloučení 2 µm stačí 4 minuty v lázni při proudu 5,50 A/dm².

Závěrečný krok je samotné elektrolytické nanášení niklu na aktivovaný povrch s 2 µm niklu z Woodova nikl striku. Lázeň, kde se bude elektrolyticky vylučovat nikl na materiál, obsahuje roztok **síranu nikelnatého** a **kyseliny sírové**. Kyselina sírová zajišťuje podmínku kyselého

prostředí a síran nikelnatý zdroj niklu. Po stranách lázně jsou titanové koše naplněné niklovými penízky (čistý nikl), které se během procesu rozpouští do roztoku a následně vylučují na dílci v katodickém cyklu. Lázeň stejně jako Woodův nikl strike je neustále promíchávána, filtrována přes svíчковý filtr. Lázeň je ale potřeba navíc vyhřívat na teplotu 40 °C.

Tabulka č. 5 - Sled operací pro ELEKTOLYTICKÉ pokovování vzorků:

1.	Navěšení přípravků na závěs			
2.	Alkalické odmaštění (Brulin 815 GD)	Teplota:	60–72 °C	10 min
3.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
Po oplachu musí být na vzorcích minimálně po dobu 30 s. vytvořena souvislá vrstva vodního filmu. Pokud je kontrola nevyhovující, je nutné zopakovat kroky 2 a 3.				
4.	Reverzní elektrolytické čištění (Hydroxid sodný)	Teplota: Napětí:	50–60 °C 2,5 V	2 min
Elektrolytické čištění provést v katodickém cyklu.				
5.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
Po oplachu musí být na vzorcích minimálně po dobu 30 s. vytvořena souvislá vrstva vodního filmu. Pokud je kontrola nevyhovující je nutné zopakovat kroky 4 a 5.				
6.	Aktivace povrchu (Kyselina)	Teplota:	okolí	30 s
7.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
8.	Woodův strike (Chlorid nikelnatý + kyselina chlorovodíková)	Teplota: Napětí:	Okolí 2 V	3 min
9.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
10.	Elektrolytické niklování (síran nikelnatý + kyselina sírová)	Teplota: Proudová hustota:	40 °C 5,50 A/dm²	102 min
Průměrná rychlost procesu je 47 μm niklové vrstvy za hodinu.				
11.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min

Výsledný stav vzorku po zpracování v elektrolytickém nanášení niklu lze vidět na obrázku č. 8.



Obr. č. 8 – Vzorek po elektrolytickém poniklování

3.3.2 Chemické nanášení niklových povlaků

Pro testování chemicky vyloučeného niklového povlaku byly použity totožné vzorky z materiálu CRES 347 o rozměrech uvedených v kapitole 3.1. *Vstupní materiál – vzorky* s v požadovanou předúpravou tryskání povrchu a odmaštění. Vzorky byly před nasazením na závěs změřeny, popsány a následně poslány na zpracování do linky.

Jednotlivé kroky a parametry během procesu chemického niklování jsou znázorněné v tabulce č. 6. Zpracování vzorků proběhlo v automatickém režimu, kde do automatiky byly zadány všechny požadované hodnoty znázorněné v tabulce č. 6. Stejně jako u elektrolytického niklování jsou procesní kroky předúpravy shodné a mezi jednotlivými procesními kroky se nachází vany s dvoustupňovými oplachy.

Odstranění mastnot a nečistot z materiálu se skládalo ze dvou kroků. V prvním kroku odmaštění probíhalo v lázni s alkalickým odmašťovadlem **Brulin 815 GD**. Vzorky byly zpracovány po dobu 10 minut v lázni, která byla vyhřívána na 60 °C a neustále promíchávána. Následně probíhalo elektrolytické odmaštění v roztoku **hydroxidu sodného** v katodickém cyklu při napětí 2,5 V, teplotě 50 °C za stálého promíchávání a filtrace po dobu 2 minut. Oba kroky odmaštění byly zakončeny vizuální kontrolou vodního filmu.

Po vyhovujícím odmaštění se provádí aktivace povrchu v lázni s kyselinou chlorovodíkovou po dobu pouhých 30 vteřin. Lázeň je probublávána, tak je zajištěn dostatečný pohyb roztoku. Po aktivaci se taktéž kontroluje smáčivost povrchu pomocí vyhodnocení vodního filmu.

Následně probíhá zpracování ve vaně s **Woodův nikl strike**. Vzorky se vloží do lázně s okolní teplotou, která je neustále promíchávána a filtrována přes svíčkový filtr. Pro vyloučení 2 μm niklu byly vzorky 4 minuty v lázni při napětí 2V.

Závěrečný krok je samotné chemické nanášení niklu na aktivovaný povrch s 2 μm niklu z Woodova nikl striku. Lázeň pro chemické niklování je o polovinu menší, než je tomu u elektrolytickému niklování. Je to z důvodu závislosti objemu lázně vůči vložené ploše materiálu, na kterou má být niklový povlak vyloučen. Při velkém objemu lázně a malé ploše, dochází k vyniklování nikl-fosforového povlaku mimo požadovanou plochu do lázně. Lázeň je připravena z dopředu připravené chemikálie **Enplate EN-623** obsahující základní chemikálie síran nikelnatý a fosfornan sodný. Obsah je neustále promícháván a filtrován přes svíčkový filtr, který zajišťuje

zachycení mikročástic vznikajících během procesu. Hodnoty lázně jsou hlídány automatickým dávkovačem se spektrometrem, který analyzuje obsah niklu a pH sondu, která měří pH. Na základě změřených hodnot čerpadla kontinuálně dávkuje množství požadovaných chemikálií. Lázeň je potřeba vyhřát na teplotu 87 °C, správnou koncentraci niklu kolem 6,3 g/l, redukčního činidla 30 g/l a prostředí na pH 4,7. Po splnění těchto podmínek byly do lázně vloženy připravené vzorky. Při vložení vzorků do lázně došlo k bílému zabarvení, což naznačilo správný průchod reakce a vylučování vodíku.

Posledním krokem ve zpracování chemicky vyloučené niklové vrstvy je tepelné zpracování. Vzorky v peci byly postupně vyhřátý na teplotu 360 °C po dobu 2 hodin. Po skončení tepelného cyklu při teplotě 360 °C se pec přepnula do režimu pozvolného chladnutí. Na vzorcích došlo ke zbarvení povrchu v důsledku vzniku tenké oxidické vrstvy o tl. 1-2 um, protože zpracování proběhlo v peci bez ochranné atmosféry (obr. 9). Příčinou vzniku vrstvy oxidu na vzorku je tepelné zpracování v peci bez ochranné atmosféry.

Tabulka č. 6 - Sled operací pro CHEMICKÉ pokovování vzorků:

1.	Navěšení přípravků na závěs			
2.	Alkalické odmaštění (Brulin 815 GD)	Teplota:	60–72 °C	10 min
3.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
Po oplachu musí být na vzorcích minimálně po dobu 30 s. vytvořena souvislá vrstva vodního filmu. Pokud je kontrola nevyhovující je nutné zopakovat kroky 2 a 3.				
4.	Reverzní elektrolytické čištění (Hydroxid sodný)	Teplota: Napětí:	50–60 °C 2,5 V	2 min
Elektrolytické čištění provést v katodickém cyklu.				
5.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
Po oplachu musí být na vzorcích minimálně po dobu 30 s. vytvořena souvislá vrstva vodního filmu. Pokud je kontrola nevyhovující je nutné zopakovat kroky 4 a 5.				
6.	Aktivace povrchu (Kyselina)	Teplota:	okolí	30 s
7.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
8.	Woodův strike (Chlorid nikelnatý + kyselina chlorovodíková)	Teplota: Napětí:	Okolí 2 V	3 min
9.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
10.	Chemické niklování (Enplate EN-623)	Teplota: pH:	87 °C 4,7	9 hodin
Průměrná rychlost procesu je 9,5 μm niklové vrstvy za hodinu.				
11.	Dvoustupňový oplach (voda)	Teplota:	okolí	2 × 2 min
12.	Vytvrzení v peci	Teplota:	360 °C	4 hodiny

Výsledný stav vzorku po chemickém niklování a následném vytvrzení lze vidět na obrázku č. 9.



Obr. č. 9 - Vzorek po chemickém poniklování

3.4 Ověřovací zkoušky kvality po procesu

Po procesu niklování je požadováno provést tři základní ověřovací zkoušky podle normy AMS 2404. Tento typ ověřovacích zkoušek se provádí na třech vzorcích ze stejného materiálu jako je dílec. Jelikož vzorky podléhají stejné předúpravě a stejným podmínkám v lázni, reprezentují dílec a mohou být na nich provedeny zkoušky, které nelze provést na dílci.

3.4.1 Metoda 1 (kvalita)

Povlak musí být bez bublin, puchýřků, musí být hladký, souvislý a vzhledově jednotný. Nesmí vzhledově vykazovat kresby námrazy a další škodlivé nedokonalosti, které ovlivní použití povlaku. Nepatrné zbarvení nebo barevné skvrny jsou dovoleny.

Pro chemické niklování je určena dle AMS 2404 další specifikace. Povlak musí být hladký, spojitý a s jednotným vzhledem, bez matných míst. Je dovoleno nejvíce 5 izolovaných defektů nebo dírek o maximálním průměru 0,5 mm vzájemně vzdálených minimálně 3,2 mm. Dírky nebo defekty o průměru menším než 0,5 mm a menší skvrny a zbarvení jsou povoleny.

Všechny vzorky splňovaly požadované specifikace a parametry pro metodu 1 a tak mohly být dále testovány.

3.4.2 Metoda 2 (tloušťka)

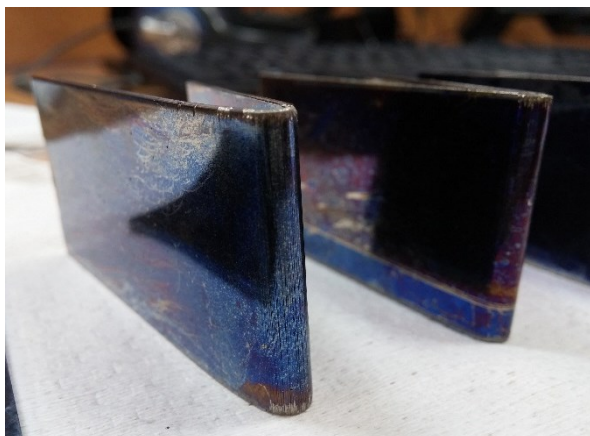
Tloušťka vzorku byla měřena mikrometrem, kde každý vzorek byl měřen na třech bodech a naměřené hodnoty byly zprůměrovány. Naměřené hodnoty jsou uvedené v tabulce č. 7.

Tabulka č. 7 – Mikrometricky naměřené hodnoty na vzorcích

Vzorek	Před naniklováním [mm]		Chemické niklování [mm]	Elektrolytické niklování [mm]
1 - tvrdost	1,614	x	x	1,699
2 - tvrdost	1,633	x	1,715	x
3 - ověř. zk.	1,651	1,613	1,731	1,694
4 - ověř. zk.	1,603	1,648	1,687	1,731
5 - ověř. zk.	1,632	1,631	1,714	1,716

3.4.3 Metoda 3 (přilnavost)

Jedná o ověřovací zkoušku dle ASTM B 571. Specifikace popisuje, že testovací vzorek se musí ohnout o 180° kolem trnu, který má průměr 4x tloušťka testovacího vzorku. Nesmí dojít k odtržení povlaku od základního materiálu viditelného při použití minimálně čtyřnásobného zvětšení. Tvorba prasklin, které nezpůsobí odlupování nebo puchýřkování niklové vrstvy, je přijatelná. Vzorky po vyhodnocení přilnavosti jsou na obrázku č. 10.



Obr. č. 10 – vzorky po zkoušce přilnavosti

Všechny vzorky splňovaly požadované specifikace a parametry pro metodu 3 a tak mohly být dále testovány.

3.5 Měření mikrotvrdomosti

Zpracované vzorky byly následně testovány v metalografické laboratoři na tvrdoměru. Měření mikrotvrdomosti podle Vickerse se uvádí v jednotkách HV a indentorem je diamantová pyramida se čtvercovou základnou s úhlem 136° . Na každém vzorku bylo provedeno 10 vpichů. Hodnoty po měření tvrdosti jsou uvedeny v tabulce č. 8.

Tabulka č. 8 – Hodnoty z měření tvrdosti pomocí Vickerse

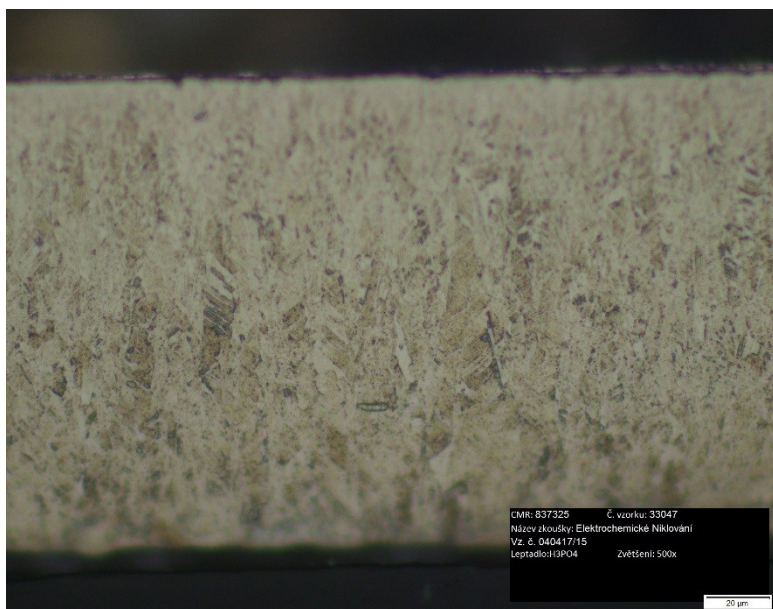
Vpich	Naměřené hodnoty mikrotvrdomosti [HV _{0,1}]		
	Chemické niklování - nevytvrzený	Chemické niklování - vytvrzený	Elektrolytické niklování
1	520	841	200
2	549	884	208
3	546	871	214
4	556	890	237
5	549	853	213
6	546	859	233
7	546	884	220
8	534	865	200
9	531	841	216
10	546	890	223
Průměr:	543	868	216

Z výsledku uvedených v tabulce č. 8 lze vidět podstatně velký rozdíl mezi hodnotou mikrotvrdomosti vzorku po elektrolytickém niklování, chemickém niklování a následném vytvrzení. Měření mikrotvrdomosti bylo provedeno podle normy EMS52404, kde u chemického niklování po vytvrzení je minimální požadovaná hodnota tvrdosti 700 HV_{0,1}.

3.6 Struktura niklových povlaků

Před samotným započítáním měření struktury bylo na elektrické pile LECO MSX255 odříznuto potřebné množství vzorku. Po získání vhodné velikosti se část vzorku zaleje do pryskyřice, kde po uschnutí byla požadována plocha zabroušena brusku BUEHLER PowerPro 5000. Po zabroušení byl povrch naleptán, kde pro elektrolyticky vyloučený povlak se použilo leptadlo směs kyseliny dusičné a kyseliny fosforečné a pro chemicky vyloučený povlak naředěná kyselina dusičná. Nachystaný a upravený vzorek byl analyzován na optickém mikroskopu Olympus GX51, který zároveň poskytl

snímky struktury. Snímek pořízený z optického mikroskopu je 500× zvětšený. Naleptanou vrstvu niklu pro porovnání lze vidět na obrázku č. 11 a 12.



Obr. č. 11 – struktura niklového
povlaku po elektrolytickém niklování



Obr. č. 12 – struktura niklového
povlaku po chemickém niklování

Na pořízených fotografiích lze vidět podstatný rozdíl mezi hrubou strukturou po elektrolytickém niklování a jemnou strukturou po chemickém niklování. U elektrolyticky vyloučené vrstvy niklu na obrázku č. 10 lze poznat hranice jednotlivých zrn, což u chemicky vyloučeného povlaku nelze jednoduše rozpoznat.

4. Závěr

Možnost porovnání elektrolytického a chemického nanášení niklového povlaku se stejnou předúpravou, stejným vstupním materiálem a zpracováno na stejné lince bylo poučné. Na závěr bych rád shrnul výsledky obou procesů a porovnal s literaturou, která mi byla poskytnuta.

4.1. Zpracování vzorků v niklovacích lázních

Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2 *Předúprava vzorků*, materiál byl podroben stejné předúpravě dle normy EMS52404 a stejným podmínkám v lázni v rámci odmaštění, aktivace a Woodova nickel striku. Během niklování bylo možno vypořádat první podstatný rozdíl, a to rychlost niklování. U elektrolytického niklování byla rychlost vylučování v průměru 47 μm za hodinu, kdežto u chemického niklování byla rychlost vylučování v průměru 9,5 μm za hodinu. Po dokončení procesu bylo znát, že několikanásobně delší čas v chemickém niklování má za následek vyšší provozní náklady. Chemické niklování pro správný běh reakce požaduje vysokou teplotu 87 °C a neustálé dávkování chemikálií do procesu pro řízení koncentrace lázně, zato u elektrolytického niklování je teplota lázně 40 °C a není potřeba za procesu hlídat koncentrace lázně.

4.2. Testování niklové vrstvy

Při vyhodnocování obou niklových vrstev byly dodrženy stejné postupy, které proběhly dle předpisu AMS 2404. Při vizuálním vyhodnocení vzorků bylo možné vidět veliký rozdíl mezi niklovými povlaky. Elektrolyticky vyloučený povlak byl matný a světle šedý. U chemicky vyloučeného povlaku bylo zabarvení modré, což způsobilo vytvrzení v atmosférické peci. Další podstatný vizuální rozdíl byl znatelný na rovnoměrnosti poniklování. Elektrolyticky povlak měl nejvíce niklu na hranách vzorku a chemicky vyloučený byl po celém vzorku rovnoměrně vyloučený.

Kvalita niklové vrstvy byla u obou metod niklování vyhovující a nebyly vykazovány žádné známky nesouvislosti, nedokonalosti, vad a defektů. Tloušťka byla měřena mikrometricky a změřená vrstva obou niklových povlaků odpovídala teoretickému přírůstku kolem 80 μm . U zkoušky přilnavosti dle ASTM B 571 byly všechny podstoupené vzorky obou povlaku vyhovující, což umožnilo provést testování měření mikrotvrdosti.



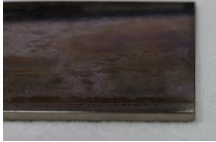
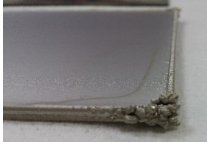


Měření mikrotvrdosti bylo provedeno metodou dle Vickerse, kde na každém vzorku bylo provedeno 10 vpichů. Po vyhodnocení byl vidět zásadní rozdíl v mikrotvrdosti u chemicky vyloučeného povlaku před vytvrzením s hodnotou 543 HV_{0,1}, v porovnání s elektrolyticky vyloučeného povlaku s hodnotou 216 HV_{0,1}. Jelikož teplota při vytvrzení chemicky vyloučeného niklu přesáhla 320 °C, nanesená vrstva začala krystalizovat, a to způsobilo nárůst tvrdosti o 325 HV_{0,1}.

Před měřením struktury byl vzorek nařezán, následně měřená část zabroušena brusku a naleptána naředěnou kyselinou dusičnou. Měření struktury bylo provedeno na optickém mikroskopu Olympus GX51. Při focení struktury bylo použito zvětšení 500×. Z pořízených snímků je vidět zásadní rozdíl mezi strukturou po elektrolytickém a chemickém niklování. U elektrolyticky vyloučených lze vidět hranice jednotlivých zrn, což u chemicky vyloučeného povlaku nelze vidět díky své metodě vylučování.

4.3. Vyhodnocení

Rozdíly mezi elektrolyticky a chemicky vyloučeným povlakem jsou veliké. Pro lepší přehled a shrnutí podstatných rozdílů byly hodnoty vloženy do tabulky č. 9.

Tabulka č. 9 – Shrnutí obou vyloučených niklových povlaků

<u>Vlastnosti:</u>	<u>Způsob nanášení niklového povlaku:</u>			
	<u>Chemické niklování:</u>		<u>Elektrolytické niklování:</u>	
Rychlost vylučování	9,5 µm/h		47 µm/h	
Zabarvení povlaku	Leskle stříbrné zabarvení, po vytvrzení leskle světle modrá - zlatá		Matně šedé zabarvení povlaku, bez výrazného lesku	
Tepelné zpracování	Ano		Ne	
Náročnost procesu	Veliká		Nízká	
Mikrotvrdost	868 HV _{0,1}		216 HV _{0,1}	
Povlak	Rovnoměrný po celém vzorku		Nerovnoměrný – po stranách vzorku větší vrstva	
Přilnavost dle AMS2404	Vyhovující		Vyhovující	
Struktura materiálu				

Ve společnosti Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. mají oba způsoby niklování své specifické uplatnění. Elektrolytický způsob niklování lze uplatnit téměř na vše, a to díky své vysoké rychlosti vylučování a malé náročnosti procesu. Nejvíce je uplatňován tam, kde je potřeba rychle poniklovat velkou část plochy, například za účelem pájení, spékání nebo opravy niklových slitin. Slouží tedy především jako podkladový materiál pro následné spojení dvou a více částí, které do sebe zapadají.

Chemický způsob nanášení niklových povlaků má své uplatnění, především díky své tvrdosti jako ochrana povrchu původního materiálu před mechanickými a korozivními vlivy. U dílu planetové převodovky se nachází v místě, kde dochází ke kontaktu s hřídelí. Nenaničovaný materiál by se pod tlakem a vysokými otáčkami hřídele obrušoval. Při tomto jevu by došlo k úbytku materiálu a funkce tryskového motoru by byla ohrožena.

5. Použitá literatura:

1. N-COAT 70. *Surface Technology*. [Online] Business Development Manager. [Citace: 2. 4 2017.] http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/tin_plating.htm.
2. Jančová, Mgr. Eva. *KOVOVÉ POVLAKY VYLUČOVANÉ ELEKTROLYTICKY A CHEMICKY*. [editor] VOP CZ. ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD. Praha : odštěpný závod VTÚO Brno , 2012. Sv. 3. vydání , Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti .
3. Hajdu, Juan. *Surface Preparation For Electroless Nickel Plating*. [autor knihy] Glenn O. Mallory. *Electroless Plating-Fundamentals and Applications*. Orlando : William Andrew Publishing, 1990, 7.
4. William, Wood G. *Metals Handbook Ninth Edition*. Ohio : Handbook Committee, 1982. Sv. 5, Volume 5 Surface Cleaning, Finishing, and Coating. 0-87170-011-5.
5. Wonkee Donkee Tools. *HOW ARE ENGINEER'S SCRIBERS MADE?* [Online] [Citace: 26. Březen 2017.] <https://www.wonkeedonkeetools.co.uk/engineers-scribers/how-are-engineer-s-scribers-made/>.
6. MFSa. *Quality metal finishing guide*. Illinois : autor neznámý, 1991. Sv. 5, Volume 1. 708-887-0797.
7. ENTHONE. *Electroless Nickel Plating. Technical Resources*. místo neznámé : ENTHONE, 2006. Sv. 1, 1.
8. Schlesinger, Mordechai. *ELECTROLESS DEPOSITION OF NICKEL*. místo neznámé : John Wiley & Sons, 2010. Modern Electroplating.
9. Zhang, Bangwei. *Amorphous and Nano Alloys Electroless Deposition*. Changsha : Chemical Industry Press, ELSEVIER, 2016. Technology, Composition, Structure and Theory. 978-0-12-802685-4.
10. MIL-C-26074. *MILITARY SPECIFICATION COATING, ELECTROLESS NICKEL*. 1990. Sv. E.
11. HONEYWELL INTERNATIONAL. EMS52404. *K ELECTROLESS NICKEL PLATING OF CORROSION-RESISTANT AND HIGHLY ALLOYED STEELS*. Pheonix : autor neznámý. AZ 85072-2181.
12. SAE Internatiol. AMS 2404. *G AEROSPACE MATERIAL SPECIFICATION*. místo neznámé : SAE.